

## 사용후핵연료 파이로프로세스 발생 공용염폐기물내 순수 공용염 회수기술에 관한 연구

이태교, 조용준\*, 은희철\*, 손성모\*, 김인태\*, 이한수\*, 황택성

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

\*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

tklee@kaeri.re.kr

### 1. 서론

현재 한국에서 개발되고 있는 사용후핵연료 파이로프로세스(pyroprocess) 중 전해제련공정은 LiCl-KCl 공용염내에서 전기화학적 방법을 이용하여 전해제련공정 후 잔류하는 U과 TRU 금속을 회수하며, 이 때 희토류 핵종 염화물을 함유한 공용염폐기물이 발생한다. 이 희토류 핵종은 고방열성 또는 고방사성을 띠어 공용염폐기물은 고준위폐기물로 분류되며, 이 공용염폐기물의 감량 및 안정적 처리를 위해서는 공용염내 희토류 핵종을 분리하는 것이 가장 효과적이다. 이를 위해 화학적 첨가제를 이용하여 희토류 염화물을 공용염내 불용성 화합물로 전환 및 침전시킴으로서 희토류 핵종을 공용염으로부터 분리하려는 연구가 많이 수행되었으나 공용염의 조성변화 및 불순물 증가 등의 문제점이 발생되어 폐기물 부피가 증가되는 문제점을 보였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 한국원자력연구원에서는 공용염폐기물내에 염화물 형태로 용해되어 있는 희토류핵종을 불순물 발생없이 공용염내 불용성 화합물로 침전시켜 상부의 순수한 공용염층과 하부의 침전층으로 분리하고, 하부의 침전층내 공용염을 감압증류를 통해 침전층내 잔류염을 분리하여 희토류 핵종 화합물만 폐기물로서 배출하는 공용염 재생공정기술에 관한 연구를 수행하고 있다.

공용염 재생공정은 희토류 핵종 침전/분리공정과 공용염 감압휘발/응축회수공정으로 구성된다. 희토류 핵종 침전/분리공정은 인산화물을 사용하여 비교적 낮은 온도에서 공용염내 희토류를 인산화물 형태로 침전시키고, 잔여의 희토류를 산소분산법을 이용하여 산화물 또는 산염화물(oxychloride) 형태로 침전시켜 침전층과 순수염층으로 분리하는 공정이고, 공용염 감압휘발/응축회수공정은 희토류 핵종 침전/분리공정에서 발생되어 희토류 핵종화합물과 공용염으로 구성된 침전층내 공용염을 감압조건에서 휘발 및 응축시켜

회수함으로써 희토류 핵종화합물을 분리하는 공정이다. 이 두 공정이 조합된 공용염 재생공정은 부산물 발생없이 재활용이 가능한 공용염을 대부분 회수할 수 있다는 것이 큰 장점이며, 또한 고준위 폐기물을 크게 감량시킬 수 있을 뿐만 아니라 최종 배출된 폐기물이 고화처리에 용이한 장점을 가지고 있다. 따라서 이 공용염 재생공정은 고준위 폐기물의 감량 및 원료물질 회수가 가능하여 사용후핵연료 파이로프로세스 친환경성과 경제성 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 공용염 재생공정내 단위공정인 희토류 핵종 침전/분리공정과 공용염 감압휘발/응축회수공정의 연계운전을 통해 공용염폐기물내 순수염의 효과적인 분리 및 회수방안을 살펴보고자 하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험 및 결과

본 연구에 사용한 Lab-scale RE침전 장치는 인산화물과 산소를 주입하여 희토류핵종과 순수한 염층으로 분리하는 층분리장치와 층분리된 고체 공용염을 분리하기 위한 분리장치, 분리된 고체 공용염을 순수염층과 침전층으로 기계적으로 분리하는 장치로 구성되어 있다(Fig. 1). 실험은 LiCl-KCl 공용염 3000g, 공용염의 7%에 해당하는 희토류염화물 8가지(Y /La /Ce /Pr / Nd/Sm/ Eu/ GdCl<sub>3</sub>)를 사용하였다. 인산화물은 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하였으며 초기 희토류 양의 95%를 투입하였다. 이때 공용염 조성을 유지하기 위하여 투입한 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 몰비를 0.583:0.417로 하였으며 이는 LiCl-KCl 공용염의 몰비와 같다. 인산화물과 희토류염화물과의 반응속도를 촉진하기 위하여 수직분산관을 이용하여 Ar(1.5 L/min×3)을 분산시켰으며 반응온도는 450℃에서 수행되었다. 이 후 잔여의 희토류 염화물을 침전시키기 위하여 온도를 700℃로 상승시킨

후 산소(1.5 L/min×3)를 수직분산관을 통하여 주입하였다. 반응시간에 따른 희토류염화물의 침전 정도를 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 석영관을 이용하여 침전반응 중 공용염을 약 9g정도 채취하였다. 채취한 염은 증류수에 용해하여 여과 후 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류 이온의 농도를 분석하였다. 반응종결 후에는 완전한 층분리가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하며 완전침강을 위하여 용융상태에서 충분한 침강시간이 소요되었다. 반응기내 냉각된 염은 반응용기에서 분리하기 위하여 반응기를 뒤집어 놓은 상태에서 전기히터로 좌우 및 상부에 열을 가할 수 있는 장치를 이용하여 반응용기에서 고체상태의 공용염을 용이하게 탈착시킬 수 있었고 탈착된 공용염은 기계적 절단장치를 이용하여 상부의 순수 공용염층과 하층의 희토류 침전층으로 분리하였다. 전체 공용염의 60~70%정도를 상부의 순수염층으로 1차적 회수가 이루어질 수 있었다.

희토류 침전층내 잔류 공용염을 효과적으로 분리 및 회수하기 위한 장치를 제작하였으며, 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 장치는 휘발된 공용염의 불필요한 침적을 최소화하기 위해 공용염의 휘발부와 응축부를 일체형의 챔버로 제작하였다. 이를 통해 장치를 효과적으로 단순화할 수 있었다. 또한 내부 압력 유지에 의한 진공펌프의 연속가동으로 발생하는 공용염의 소실을 최소화하고자 공용염의 휘발이 발생되지 않는 일정온도에서부터 단단계 운전이 가능하도록 설계하여 온도구배에 의해 한 곳에서만 휘발된 염이 포집될 수 있도록 하였으며, 이러한 특징으로 인해 응축부에서 회수되지 않은 공용염들이 추후 운전과정에서 다시 회수될 수 있어 휘발된 염을 거의 대부분 회수할 수 있는 장점을 보유하고 있다. 본 장치에서 희토류 침전물내 잔류 공용염의 효과적인 분리 및 회수에 대해 내부압력과 온도구배가 가장 큰 영향을 미치며, 특히 단단계에서 일정이하의 내부압력이 유지되기 위해서는 공용염의 휘발과 응축이 원활히 진행될 수 있도록 온도구배를 조성하는 것이 필요하다. 이를 위해 전산유체모사 프로그램을 이용하여 운전조건에 따른 챔버내 온도분포를 살펴보았으며, 그 결과를 바탕으로 희토류 침전물내 잔류 공용염의 분리 및 회수시험을 실시하였다. 그 결과, 운전온도에서 공용염의 휘발이 활발히 진행될 때 휘발부 온도의 상승이 느려지다가 일정시간 후에 급격히 상승하여

운전온도를 유지하는 현상을 보였으며, 응축부의 온도는 수심도 가량 상승하였다가 감소한 후 일정온도를 유지한 현상을 보였고 내부압력변화는 이러한 응축부의 온도변화와 유사한 경향을 보였다. 이 때 희토류 침전층(약 1kg)내 잔류 공용염은 거의 대부분 분리되어 침전물내에서 검출되지 않았으며, 휘발된 공용염은 99% 이상이 회수용기에서 하나의 덩어리 형태로 회수되었고 그 조성은 순수 공용염의 조성과의 거의 일치함을 확인하였다.

### 3. 결론

본 연구에서는 희토류 핵종 침전/분리공정과 공용염 감압휘발/응축회수공정의 연계운전을 통해 사용후핵연료 파이로프로세스 발생 공용염폐기물 재생을 위한 순수 공용염 분리특성을 살펴보았다. 그 결과 희토류 핵종 침전/분리공정을 통해 전체 공용염의 60~70%정도를 순수염으로 분리/회수할 수 있었고, 공용염 감압휘발/응축회수공정을 통해 잔류하는 공용염을 대부분 회수할 있었으며, 이를 통해 공용염폐기물내 98% 이상의 공용염을 재생할 수 있음을 확인하였다.

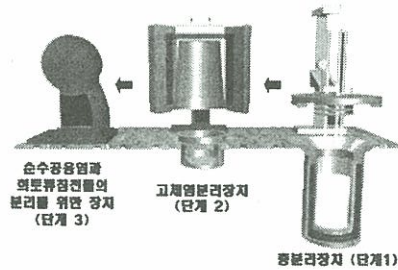


Fig. 1. Rare-earth separation apparatus

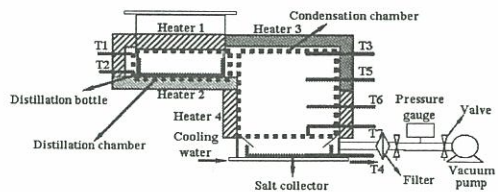


Fig. 2. A schematic diagram of the salt distillation apparatus used in this study